

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

7. E5793-01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-248397

(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.Cl.

C25D 3/38
C25D 7/12

(21)Application number : 11-050871

(71)Applicant : ELECTROPLATING ENG OF
JAPAN CO

(22)Date of filing : 26.02.1999

(72)Inventor : KURIHARA MIKA

(54) COPPER SULFATE PLATING SOLUTION AND ELECTROLYTIC PLATING METHOD
USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a copper sulfate plating soln., capable of perfectly burying the insides of the gaps and moreover capable executing copper plating treatment high in uniformity to the surface to be plated of a wafer having gaps of the level of sub μ m.

SOLUTION: This soln. contains 80 to 140 g/l copper sulfate as copper sulfate pentahydrate, 180 to 250 g/l sulfuric acid, 20 to 90 mg/l chlorine, 0.05 to 20 g/l polymer surfactant suppressing electrodeposition reaction, 1 to 20 mg/l sulfur saturated organic compd. promoting the electrodeposition rate and 0.1 to 20 mg/l organic dyestuff compd. controlling the levelling of copper plating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(10) 日本国特許庁 (F) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-248397
(P2000-248397A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(5) InCl ₃ C25D 7/12	識別記号 101	F1 C25D 7/12	チーエー(参考) 4K023 4K024
---------------------------------------	-------------	--------------------	----------------------------

特許請求 請求項の数 5 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日 平成11年2月28日 (1999.2.28)	(71) 出願人 000228165 日本エレクトロニクス・エンジニアリング・エージェンシー株式会社 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号 (72) 発明者 栗原 規典 神奈川県横浜市旭区229-1ハイツゆう102 Fターム(参考) 4G023 A419 B408 C401 C308 C029 C032 C033 D400 D407 4G024 A408 B012 C401 C402 C406 C416
---	--

(54) 発明の名称 腐蝕抑制つき被覆及びそれを用いた電解めっき方法

(57) 要約

【課題】 サブミクロレベルの間隙を有するクエーハの被覆つき表面に対して、間隙内を完全に銅めっきで埋め込むことができるように均一性の高い銅めっき処理ができる腐蝕抑制つき液を提供することを目的とする。
【解決手段】 腐蝕銅を腐蝕銅五水和物として80～140g/lと、硫酸を180～250g/lと、塩素を20～90mg/lと、電析反応を抑制する高分子界面活性剤を0.05～20g/lと、電析速度を促進する腐蝕系酸和有機化合物を1～20mg/lと、銅めっきのレベリングを抑制する有機染料化合物を0.1～20mg/lとを含むものである腐蝕抑制つき液とした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 腐蝕銅を腐蝕銅五水和物として80～140g/lと、硫酸を180～250g/lと、塩素を20～90mg/lと、電析反応を抑制する高分子界面活性剤を0.05～20g/lと、電析速度を促進する腐蝕系酸和有機化合物を1～20mg/lと、銅めっきのレベリングを抑制する有機染料化合物を0.1～20mg/lとを含むものである腐蝕抑制つき液。

【請求項2】 高分子界面活性剤は、1, 3-ジオキソラン重合体、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール誘導体、オキシアルキレンポリマー及び、酸化エチレンと酸化プロピレンとの共重合体のいずれか一種又は二種以上を用いるものである請求項1に記載の腐蝕抑制つき液。

【請求項3】 腐蝕系酸和有機化合物は、4, 4-ジチオビス-ジチオ-スルホベンゼン、3, 3-ジチオビス-ジチオ-スルホベンゼン、2, 2-ジチオビス-エチン-スルホベンゼン、又はそれらの塩のいずれか一種又は二種以上を用いるものである請求項1又は2に記載の腐蝕抑制つき液。

【請求項4】 有機染料化合物は、サフランニン、チオフラベン、Dye 6300、Dye 61556、Dye 63100、Absorber、Dye AD1、Cy 5のいずれか一種又は二種以上を用いるものである請求項1～3のいずれか1項に記載の腐蝕抑制つき液。

【請求項5】 請求項1～4に記載する腐蝕抑制つき液を用いて、カソード電流密度が0.05～3.00A/dm²の範囲でめっき処理を行う電解めっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子材料であるクエーハの表面におけるめっき技術に関するもので、特に、サブミクロレベルの間隙を有するクエーハ表面に微細配線銅めっき処理を行うための腐蝕抑制つき液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子材料であるクエーハの微細加工技術は飛躍的に発達し、このクエーハ加工におけるめっき技術の開発も盛んに行われている。このクエーハ加工のめっき処理としては銅めっきにより銅を処理するものがあり、電解めっき液の種類としては、主に、強酸性の腐蝕抑制つき液や、アルカリ性のジソルホめっき液又はピロリン酸系めっき液が用いられている。これらの電解めっき液のうち強酸性の腐蝕抑制つき液は、アルカリ性のものと比較してめっき液管理や電析速度制御などが容易な点から広く使用されている。

【0003】 この腐蝕抑制つき液の組成は、基本的に、腐蝕銅、硫酸に加え、界面活性剤などの有機添加剤を含有させるものであり、これらめっき液組成成分の配合

を調整することによって、めっきの電析性を抑制し均一なめっきを実現するものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、クエーハ加工においては、クエーハ表面に微細配線パターンを形成し、そのクエーハ表面を被覆して均一に銅めっき処理を行う場合がある。そして、このクエーハ表面に加工される微細配線パターンは、例えば、サブミクロレベルの微小間隙を有するものである。

【0005】 しかしながら、このような微小間隙を有する被覆つき表面に対し、従来の腐蝕抑制つき液を使用しても、間隙内部を銅めっきで完全に埋め込むことができない、間隙内に空隙が存在してしまうような不均一なめっき処理しか得られない、このような不均一なめっきを処理を行うことが必要となる。このような腐蝕抑制つき液は、本発明者らの知る限りにおいて、未だない状況である。そのため、このような微小間隙を有するクエーハ表面を被覆して均一に銅めっきを均一に処理するめっき技術が強く要望されており、従来から広く使用されている腐蝕抑制つき液での実現も切望されているのが現状である。

【0006】 そこで、本発明は、サブミクロレベルの間隙を有するクエーハの被覆つき表面に対して、間隙内を完全に銅めっきで埋め込むことができるように均一性の高い銅めっき処理ができる腐蝕抑制つき液及びそれを用いた電解めっき方法を提供せんとするものである。

【課題を解決するための手段】 かかる課題を解決するため、本発明の腐蝕抑制つき液は、腐蝕銅を腐蝕銅五水和物として80～140g/lと、硫酸を180～250g/lと、塩素を20～90mg/lと、電析反応を抑制する高分子界面活性剤を0.05～20g/lと、電析速度を促進する腐蝕系酸和有機化合物を1～20mg/lと、銅めっきのレベリングを抑制する有機染料化合物を0.1～20mg/lとを含むものとした。

【0008】 本発明の腐蝕抑制つき液は、微小間隙を有する被覆つき表面の形状に対応しためっき電流が進行するように、電析反応を抑制する高分子界面活性剤と、電析速度を促進する腐蝕系酸和有機化合物と、レベリング抑制用の有機染料化合物とが、それぞれのめっき電流における作用が効果的に働くよう所定量含有されたものである。

【0009】 まず、電析反応を抑制する高分子界面活性剤は、微小間隙を有する被覆つき表面のうち、めっき液に対して露出した状態となっている部分（主に、微小間隙内部分以外の部分）に吸着して、その部分の電析反応を

抑制する役割を果たす。特に、極小間隙を形成する表面間のエッジ部分にはめっき電流の集まりが生じやすくて、めっき電流が進行しやすいため、その部分で界面活性剤の吸着によって、そのようなエッジ部分の通断はめっき電流は抑制される。一方、極小間隙内部には、この高活性界面活性剤があまり吸着しないため、電析反応は進行しやすい状態が確保されることになる。

【0010】次に、電荷速度を促進する積炭系有機化合物は、被めっき表面における銅の電荷速度を促進する役割を果たすものである。この積炭系有機化合物は、先の割合分界面活性剤に比べ分子サイズには比較的小さいものである。積炭系有機化合物は、被めっき表面の内部にもスムーズに進入し、間隙内表面における銅めっき電荷速度を促進することになる。

【0011】さらに、銅めっきのレベリングを制御する有機酸化合物は、めっき処理の開始時、即ち、めっき電着初期時にはあまり影響はしないもの、ある程度の銅電着が進行した後は、被めっき表面の形状に関わらず、均一に銅のめっき電着を進行させる役割を果たす。

これによつて、最終的に仕上げられる鋼めつきはレベリングの高いものとなる。

【0012】上記した本発明の硫族結晶の膜により、極小間隙を有するウエハーの被めつき表面では、次のように、銅めつき電着が進行するものと、本発明者らは推測している。本発明の硫族結晶のとき液によらず、銅の電着が進行しつらい極小間隙内部に、硫族炭素有機化合物が極小間隙内に進入し、極小間隙内部の被めつきの表面の電着速度を促進する。一方、銅めつき電着が進行しつらい極小間隙の開口部以外の部分、即ち、極小間隙を形成する被めつきのウエハーの被めつき表面には、優先的に電析反応を抑制する高分子界面活性剤が吸着し、電析反応が抑制される。銅めつき電着は進行しつらくなる。この結果、その初期段階における銅の電着は、極小間隙内部では、それ以外の部分に比較して優先的に進行することになる。

【0013】そして、ある程度の電圧が振めつき表面で進行すると、有機染料化合物の働きにより、振めつき面の形状に関わらず、均一的な解電圧が通行し、極小凹部内は完全に振めつきで埋め込まれ、そして、それ以外の部分と同じめつき形状が実現することになる。

【0014】上記するような一性の優れた鋼めっき処理を実現するためには、本発明の硫酸銅めっき液は、前記硫酸銅であることが好ましい。まず、硫酸銅は、前

硫酸銅正六水物として $80 \sim 140 \text{ g/l}$ の範囲であることが好ましい、硫酸銅が 80 g/l 未満となる液の場合、表面への銅イオン供給が不足し、一電着性が悪くなり、 140 g/l を超えると銅の沈着が現生しやすくなる。からである。硫酸は、 $180 \sim 250 \text{ g/l}$ の範囲であることが好ましい、硫酸が 180 g/l 未満であるときは、沈着率が悪くなり、 250 g/l を超えるとヤケつゝ

状態となるからである。塩素は、 $20 \sim 90 \text{ mg/l}$ の範囲が好ましい。塩酸が 20 mg/l 未満になると均一な電位ができなくなり、 90 mg/l を超えると塩化銅の沈殿物を発生しやすくなるからである。

【0015】そして、電所反応を抑制する高分子界面活性剤は0.05~20g/lの範囲であることが好ましい。高分子界面活性剤の濃度は、0.05g/l未満でない。

あると電所反応を抑制することができなくなり、208
／を越えると電所反応を過剰に抑制してしまい、均
な銅の電位が実現できなくなるからである。さらに、こ
のような電分界面活性剤は、分子量（重量平均分子
Mw）が100～5000のものを用いることが好まし
い。分子量が100未満のものであると電所反応を抑制

する能力が小さくなり効果的でなく、分子重5000を越えるものと吸着が不均一となるからである。

【0016】このような高分子界面活性剤としては、1,3-ジオキソラン重合体、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレンプロパノール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール誘導体、オキシアルキレンポリエー及び、酸化エチレンと酸化プロピレンとの

共重合体のいずれか一種又は2種以上を用いることが好ましい。さらに、電荷速度を促進する磁炭素系和存有機化合物は、1~20 mg/l であることが好ましい。この磁炭素系和存有機化合物が、1 mg/l 未満であると被覆すべき表面の極小間隙内部での電荷速度を促進することが

できなくなり、20 mg/l を超えると極小間隙内部に
外にも影響してしまい、均一な鋼の電位が実現できなくな
るからである。この植食系統和有機化合物としては、
ジチオビスエーサルカンフェーソルボン酸又はその塩を用いる
ことが好ましく、具体的には、4, 4'-ジチオビスエー

タンニスルホン酸、3, 3'-ジチオビス-アロパンスルホン酸、2, 2'-ジチオビス-エタンスルホン酸、又はそれらの塩のいずれか一種又は二種以上を用いることができる。これらは、解の電析速度を促進する機能に非常に優れているからである。

【0011】そしてさらに、銅めっきのレベソングを形成する有機染料化合物は、 $0.1 \sim 20 \text{ mg/l}$ の範囲であることが好ましい。 0.1 mg/l 未満であるとしてレベソング機能の十分に発現されず最終的なめっき外観は十分に悪くなり、 20 mg/l を越えると同族内内部のめっき量

め込み性が悪くなるからである。

【0018】この有機染料化合物としては、サフラニシ、チオフラビン、Dye300、Dye1556、E

ye3100、Absorber Dye AD1、G
y5のいずれか一種は二種以上を用いること好まし
い。サラシニ及びチオフラビンは、塩基性染料であ
り、Dye300は、Quinolinium、2-
チル-4-(13-メチル-2 (3水素) -ベンゾオキ
サゾルイリヂン) メチル-1-13-(トリメチルベン
ゼニオ) プロピル-、ジエノラの構造を有する染料

である。Dye 15561t, Quinolium,

1-エチル-2-[[3-(2-ハイドロキシエチル)
5-メソキシ-2(3水素)-ベンゾオキサゾルイリ
ン]メチル]-6-メソキシ-, イオウドの構造を有す

染料である。Dy^o3100は、ベンジチアゾル、
-〔1, 2-ジメチル-4（水素）-ピリジンイリ
デン〕メチル-3-メチル-, イオウの構造を有す

る染料である。Absorber Dye といは
る。3H-Indolium, 2-[7-[1, 3-ジヘ
ロ-3, 3-ジメチル-5-サルフォ-1- (2-サ
ルフォエチル)-2-水素-4-トル-2-4リデニ]-4
-メチル-1, 3, 5-ヘフタリエチル]-3, 3-
メチル-5-サルフォ-1- (2-サルフォエチル)

ー、イジナー塩、又は、2-[3-[1-[6-[(2-
 ジオクソノ-1-ピロリジニル) オキシ]-6-オクソノ
 ヘキシル]-1, 3-ジハイドロ-3, 3-ジメチル-
 5-サルファ-2-水素-インドル-2-イリデン]-1-
 -プロペンル]-1-エチル-3, 3-ジメチル-5-

サルツォー、インナー塩、の構造を有する原料である
CY5は、3H-Indolium, 2-[5-(1-
[6-[(2, 5-ジオクソ-1-ピロジニル)オキ
シ]-6-オクソヘキシル]-1, 3-ジハイドロ-3
-ジメチル-5-サルツォ-2-水素-インドル-2

イリデン¹、3-ベンゾジエニル¹-1-エチル
3, 3-ジメチル-5-サルワ¹、インナー塩の精
を有する染料である。
[0019] これらの有機染料化合物のうち、特にサ
ラニン、チオフラビンとそれそれ単独で、或いは双方

【0020】本発明に係る就寝傾めつき装置を用いて傾

0	0.92	0.06	1
1	0.84	0.06	1
2	0.76	0.06	1
3	0.68	0.06	1
4	0.60	0.06	1
5	0.52	0.06	1
6	0.44	0.06	1
7	0.36	0.06	1
8	0.28	0.06	1
9	0.20	0.06	1
10	0.12	0.06	1
11	0.04	0.06	1
12	0.00	0.06	1
13	0.00	0.06	1
14	0.00	0.06	1
15	0.00	0.06	1
16	0.00	0.06	1
17	0.00	0.06	1
18	0.00	0.06	1
19	0.00	0.06	1
20	0.00	0.06	1
21	0.00	0.06	1
22	0.00	0.06	1
23	0.00	0.06	1
24	0.00	0.06	1
25	0.00	0.06	1
26	0.00	0.06	1
27	0.00	0.06	1
28	0.00	0.06	1
29	0.00	0.06	1
30	0.00	0.06	1
31	0.00	0.06	1
32	0.00	0.06	1
33	0.00	0.06	1
34	0.00	0.06	1
35	0.00	0.06	1
36	0.00	0.06	1
37	0.00	0.06	1
38	0.00	0.06	1
39	0.00	0.06	1
40	0.00	0.06	1
41	0.00	0.06	1
42	0.00	0.06	1
43	0.00	0.06	1
44	0.00	0.06	1
45	0.00	0.06	1
46	0.00	0.06	1
47	0.00	0.06	1
48	0.00	0.06	1
49	0.00	0.06	1
50	0.00	0.06	1
51	0.00	0.06	1
52	0.00	0.06	1
53	0.00	0.06	1
54	0.00	0.06	1
55	0.00	0.06	1
56	0.00	0.06	1
57	0.00	0.06	1
58	0.00	0.06	1
59	0.00	0.06	1
60	0.00	0.06	1
61	0.00	0.06	1
62	0.00	0.06	1
63	0.00	0.06	1
64	0.00	0.06	1
65	0.00	0.06	1
66	0.00	0.06	1
67	0.00	0.06	1
68	0.00	0.06	1
69	0.00	0.06	1
70	0.00	0.06	1
71	0.00	0.06	1
72	0.00	0.06	1
73	0.00	0.06	1
74	0.00	0.06	1
75	0.00	0.06	1
76	0.00	0.06	1
77	0.00	0.06	1
78	0.00	0.06	1
79	0.00	0.06	1
80	0.00	0.06	1
81	0.00	0.06	1
82	0.00	0.06	1
83	0.00	0.06	1
84	0.00	0.06	1
85	0.00	0.06	1
86	0.00	0.06	1
87	0.00	0.06	1
88	0.00	0.06	1
89	0.00	0.06	1
90	0.00	0.06	1
91	0.00	0.06	1
92	0.00	0.06	1
93	0.00	0.06	1
94	0.00	0.06	1
95	0.00	0.06	1
96	0.00	0.06	1
97	0.00	0.06	1
98	0.00	0.06	1
99	0.00	0.06	1
100	0.00	0.06	1

[illegible]

めつきを行う場合は、カソード電極密度が0.05～

3. 0.0 A/dm^2 の範囲でのめっき処理を行うこと
好ましい、この範囲のカソード電流密度であれば、サ
ムレベルの間隙内部を完全にめくつきで埋め込むこ

が可能となる。このフィード電流密度が 0.05 A/m^2 未満であると、間隙内部とそれ以外の部分での電位速度がほぼ同時に進行するようになるため、鋭めつ

なり、3.00A/dm²を超えるとき水素が発生し、電解液及びめっき電解液が腐蝕性となるからである。

【0021】さらに、本発明に係る硫黄めっき液を用いて電解めっきを行う場合は、めっき処理によって清される高分子活性剤、硫黄系酸塩及び有機化合物、有機酸

ことである。また、本発明の硫酸銅めっき液では、高分子化合物が好ましい。本発明の硫酸銅めっき液では、高分子化合物が好ましい。本発明の硫酸銅めっき液では、高分子化合物が好ましい。

にあり、種小面筋の内部を隔ち、うきで埋めぬことでき、その埋め込み状態としても空腔（ボイド）など欠陥を生じないものとなるからである。そのため、本例の硫酸銅めっき液中の各添加剤濃度が、めっき処理にであつても所定濃度範囲内となるように、消費され

【0022】
【発明の実施の形態】 本発明の実施形態を図1～4に示す。

す実態例により具体的に説明する。表1～4には、
 施例のめつき波組成とその評価結果を示している。
 【0023】
 【表1】

[illegible]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

【表2】

[illegible]

[0024]

[illegible]

[表2]

[0025]

[illegible]

【表3】

[0026]

姓名	性别	年龄	籍贯	民族	文化程度	职业	工作单位	住址	电话	备注
王德胜	男	45	山东	汉族	高中	教师	山东师范大学	济南市	266011	
李小明	男	32	江苏	汉族	大学	工程师	南京钢铁厂	南京市	210000	
张小红	女	28	河南	汉族	初中	工人	郑州纺织厂	郑州市	450000	
刘志强	男	38	四川	汉族	高中	干部	成都军区	成都市	610000	
陈伟华	男	42	广东	汉族	大学	教授	中山大学	广州市	510000	
周建民	男	35	浙江	汉族	高中	工人	杭州纺织厂	杭州市	310000	
吴永强	男	40	湖北	汉族	大学	工程师	武汉钢铁厂	武汉市	430000	
赵国强	男	30	湖南	汉族	高中	工人	长沙纺织厂	长沙市	410000	
孙文杰	男	48	安徽	汉族	大学	教授	安徽大学	合肥市	230000	
郑为民	男	33	江西	汉族	高中	工人	九江纺织厂	九江市	332000	
冯建军	男	37	福建	汉族	大学	工程师	福州钢铁厂	福州市	350000	
姜立新	男	41	广西	汉族	高中	工人	南宁纺织厂	南宁市	530000	
林国强	男	36	云南	汉族	大学	教授	云南大学	昆明市	650000	
胡为民	男	39	贵州	汉族	高中	工人	贵阳纺织厂	贵阳市	550000	
郭永强	男	43	海南	汉族	大学	教授	海南大学	海口市	570000	
徐为民	男	34	宁夏	汉族	高中	工人	银川纺织厂	银川市	750000	
曹立新	男	46	青海	汉族	大学	教授	青海大学	西宁市	810000	
邓国强	男	31	甘肃	汉族	高中	工人	兰州纺织厂	兰州市	730000	
何为民	男	44	陕西	汉族	大学	教授	陕西大学	西安市	710000	
郭永强	男	38	山西	汉族	高中	工人	太原纺织厂	太原市	030000	
徐为民	男	47	内蒙古	汉族	大学	教授	内蒙古大学	呼和浩特市	010000	
曹立新	男	32	辽宁	汉族	高中	工人	沈阳纺织厂	沈阳市	110000	
邓国强	男	49	吉林	汉族	大学	教授	吉林大学	长春市	130000	
何为民	男	35	黑龙江	汉族	高中	工人	哈尔滨纺织厂	哈尔滨市	150000	
郭永强	男	45	河北	汉族	大学	教授	河北大学	保定市	071000	
徐为民	男	30	山东	汉族	高中	工人	济南纺织厂	济南市	250000	
曹立新	男	40	河南	汉族	大学	教授	河南大学	开封市	475000	
邓国强	男	36	湖北	汉族	高中	工人	武汉纺织厂	武汉市	430000	
何为民	男	42	湖南	汉族	大学	教授	湖南大学	长沙市	410000	
郭永强	男	33	广东	汉族	高中	工人	广州纺织厂	广州市	510000	
徐为民	男	48	广西	汉族	大学	教授	广西大学	南宁市	530000	
曹立新	男	37	云南	汉族	高中	工人	昆明纺织厂	昆明市	650000	
邓国强	男	43	贵州	汉族	大学	教授	贵州大学	贵阳市	550000	
何为民	男	31	海南	汉族	高中	工人	海口纺织厂	海口市	570000	
郭永强	男	46	宁夏	汉族	大学	教授	宁夏大学	银川市	750000	
徐为民	男	34	青海	汉族	高中	工人	西宁纺织厂	西宁市	810000	
曹立新	男	41	甘肃	汉族	大学	教授	甘肃大学	兰州市	730000	
邓国强	男	38	陕西	汉族	高中	工人	西安纺织厂	西安市	710000	
何为民	男	44	山西	汉族	大学	教授	山西大学	太原市	030000	
郭永强	男	32	内蒙古	汉族	高中	工人	呼和浩特纺织厂	呼和浩特市	010000	
徐为民	男	47	辽宁	汉族	大学	教授	辽宁大学	沈阳市	110000	
曹立新	男	35	吉林	汉族	高中	工人	长春纺织厂	长春市	130000	
邓国强	男	49	黑龙江	汉族	大学	教授	黑龙江大学	哈尔滨市	150000	
何为民	男	36	河北	汉族	高中	工人	石家庄纺织厂	石家庄市	050000	

【表4】

【0027】各表中に示す記号は、以下に示すとおりである。

A: 直鎖平均分子量7000のPPG (ポリプロピレングリコール) のトリオールタイプの高分子界面活性剤濃度 [g/l]

B: 血盤平均分子量25000のPPG (ポリプロピレングリコール) のトリオールタイプの高分子界面活性剤濃度[g/l]

グリコール) の高分子界面活性剤濃度 [g/l]

D: 3, 3-ジチオヒス-チロバジスル-スルホシ酸ナトリウムの濃度 [g/l]

saf: サフラニン濃度[mg/l]
thio: チオフラビン濃度[mg/l]

びース位置 N_0 : めっき埋め込み性評価びースの位置番号であって、完全に間隙が解で埋められ、均一な鋼めつ

きが処理された位置番号を示す。○内に示す数字は、実川上問題ないレベルであるが若干均一性に劣る状態の探めつき処理がなされた評価ピースの位置番号を示す。

【0028】表1～4の各実施例における硫酸銅めっき液の基本組成は、すべて、Cu濃度が28g/l（硫酸銅五水和物により調整）、硫酸濃度が200g/l、塩

菜油度が70 mg/lとしたものであり、この基本組成液に表中の各種添加剤を加えて、それぞれの実施例の組成例および表を作成した。具体的な作成方法としては、基本組成液を作成し、表中に記載する各濃度の高分子活性剤、硫酸系過酸化有機化合物、有機染料化合物を含有する添加剤溶液を作成し、この二つの溶液を混合することによって行った。

【00029】めっき処理条件は、液温 80℃で、 Pt/Ti 系の不溶性アノードを用い、カソード電流密度 $2A/dm^2$ のめっき電流を供給して行った。めっき処理を行う被めっき対象物は、めっき阻め込み性評価用ニースを用いた。このめっき阻め込み性評価用ニースとは、シリコン上に約 $0.1\mu m$ (1000\AA) の厚さとなるウエハー上に約 $0.1\mu m$ (1000\AA) の厚さとなるようなニース層が予め物理蒸着されたもので、その被めっき表面は、図 1 に示してある評価用ニース断面組織図のように、間隙幅が異なった 11 個 (位置番号 1~11) の溝が形成されたものである。各間隙幅の深さ D は $0.84\mu m$ で、各間隙幅は表 5 に示すように位置番号が小さくなるほど順次小さくなるように形成されている。

【00303】

【表 5】

[表 5]

[0030]

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
厚さ (mm)	1.65	0.38	0.31	0.27	0.23	0.22	0.20	0.18	0.16	0.15	0.14

【0031】めっき液の評価は、このめっき埋め込み性評価ピースのどの位置の間隙隙までが完全に銅で埋め込められているかを、評価ピース断面をSEM観察することによって行い、その番号を各枝の最右欄に示している。

【0032】まず、表1に示す実施例1-1~1-11について説明する。表1では実施例1-1のめっき液組成を基準とし、実施例1-2~5までは、高分子界面活性剤-A、B、C、saf、thioをそれぞれ除いてめっき液を作

されない結果となったが、後で調べたところ評価ビース自体に欠陥があったため、表中の結果は「なし」としている。

【0003】次に、表2に示す実施例2-1～11について説明する。表2では実施例2-1のめっき液組成を基準とし、実施例2-2～5までは、高分子界面活性剤A、B、C、sbfをそれぞれ異なる量を含有した組合せのものを示しており、実施例2-6～10は、上述する各成分とthioを基準液濃度の5倍量となるようにし

1, 2, 3 のつき紙で作成した複合図を示している。実施例 2-1, 2, 4 のめっき液では、酢酸とエースの位置番号 9 (間隔 0.4 μm) の間隔から完全に分離することに比べて埋められていることが確認された。実施例 2-3, 5 の酢酸が悪い結果となったのは、酢酸とエースに欠陥があったためである。そして、実施例 2-6 ~ 10 のめっき液では、実施例 2-6 以外は若干欠陥と認められた。しかしながら、表中 () 内で示すように実用上問題ない。しかしながら、表中 () 内で示すような欠陥を発生す

【0034】表1及び表2に示した結果より、本発明の
に係る発明の解明つき溶液は、ある程度の濃度の成分界面
活性剤が含まれている場合の方が、あき理の込み性が
良好である傾向を示すことが判り、サフニン(sa
f、チオアラビン(thio)の有機染料化合物が過剰に
含まれるとあき理の込み性が若干悪くなる傾向を示す
ことが判明した。

いて既述する。表3の実験例は高分子界面活性剤Bのみを用いており、表3に示す実験例3-1〜3-9については、使用してあらかじめ液を作成したものを示している。表3では実験例3-1のめっき液組成を基準とし、実験例3-2〜3-3までは、*saif*, *thi*をそれぞれ異ねてあらかじめ作成した場合のものを示しており、実験例3-4〜3-6は、高分子界面活性剤B, *saif*, *thi*の各成分を基準液組成の5倍量となるようにしてあらかじめ液を作成したものを示しており、さらに、実験例3-7〜9は、高分子

す。その結果、 Sn^{2+} 、 In^{3+} の生成が、 As^{3+} の生成より速い。この結果と、 As^{3+} の生成速度が、 Sn^{2+} 、 In^{3+} の生成速度より遅いことを示している。実施例3-1~4のめっき液では、評価ビースト-スの位置番号9（間隔縮小1.6 μm ）の間隔津まで完全にめっきによって埋められていることが確認された。実施例3-5~9の評価が悪い結果となったのは、評価ビーストに欠陥があったためである。

場合を示しており、さらに、英数例4-7〜9は、成分位置間性別入、*sof*, *this*の英数例分を基中の英数例の5件量となるようにしてめつき表を作成したものを示している。英数例4-1〜9のめつき表では、対価ビースの間の距離番号8（間隔組 1.8 μm）の間隔が完全に保たれつつも、上って細められていくことが確認された。
[0037]図2〜図5には、従来の値域制めつき表と

15 炭素鋼 J-1 及び J-4-1 のめっき液とで、(4) 鋼板を研
 磨剤として鋼板に鋼めっきを施し、その断面を SE
 10 観察した写真を示している。J-4-1 は鋼板は、その
 表面に鋼板厚 0.14 μm、鋼 3.100 μm、鋼板厚 0.50
 μm の鋼小凹痕を露出させるもので、鋼
 の J-1 鋼板を予め 0.10 μm 磨したものを使用し
 た。この従来磁気鋼めっき液は、磁気鋼 7 g/l、硫
 15 酸 8 g/l、塩素 50 mg/l の組成のもので、硫

なものを適量添加したものである。図3及び図4は、この従来の炭化処理の断面写真を示している。図3では、均一な電荷が可能となるようにカーボン電流密度を 2 A/dm^2 として行った。図4は実施例1-1のめっき液組成で、つき液組成で、図4は実施例4-1のめっき液組成で、それぞれめっき処理を行った場合の断面写真を示している。これらの実施例1-1及び4-1の硫酸銅めっき液と処理する場合は、電流密度を 2 A/dm^2 とし、従来硫酸銅めっき液の場合に比較して、2倍の速さでめっき処理を行った。

理を行

【0038】図5及び図6の工程に示すように、従来の磁気ヘッド3は磁芯は、電流密度小さくしてなるベーム1に鋼を固定せよと、鋼内外部を完全に鋼で覆われたいく、空隙が生じていることが確認できた。また、最終的なめっき表面もベリソグは厚く、めっき外周部にのみ良好なものはなかった。一方、図4及び図4の工程に示すように、本発明に係る磁気ヘッド3はベーム1及び、完全に鋼の内鋼内を鋼めっきで埋め込まれたベーム1の非常に高いめっき性状であることが確認できた。これによって、本実施例での磁気ヘッド3は、従来のものに比べて、電着速度を早くして行うことが可能であることが確認できた。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の磁気ヘッド3は、ベーム1と鋼の間隙を有する被めっき表面に対して、鋼内外部を完全に鋼めっきで埋め込み、めっきすることができるとともに、めっきの厚い領域めっき処理を行うことができ、電着速度を上げてめっき処理することも可能となる。

【図面の簡単な説明】
【図1】めっき埋め込み用評価ピースに設けられた凹部
溝の断面概略図。

ーハ試験片の断面SEM写真。

【図3】従来砥粒めつき液で処理したウエーハ試験片の断面SEM写真。

【図4】実施例4-1の砥粒めつき液で処理したウエーハ試験片の断面SEM写真。

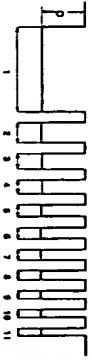
【図5】従来砥粒めつき液で処理したウエーハ試験片の断面SEM写真。

【符号の説明】

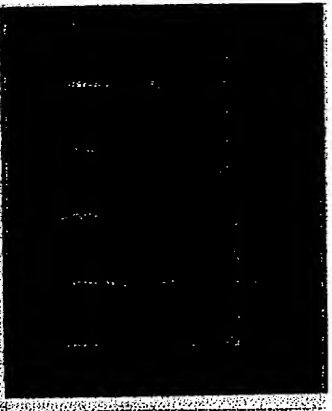
1～11 研磨ビース位置番号

05 D 間隙深さ

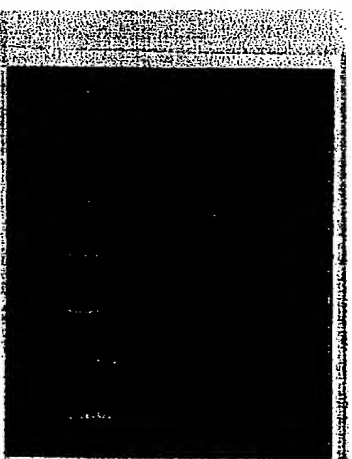
【図1】



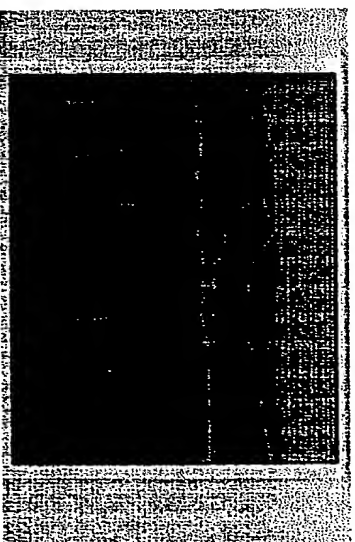
【図2】



【図4】



【図5】



【図3】

